

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑲ Anmeldenummer: **80810338.6**

⑤① Int. Cl.³: **C 09 J 3/16**

C 08 L 63/00, C 09 J 5/06

⑳ Anmeldetag: **03.11.80**

③① Priorität: **09.11.79 CH 10047/79**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.05.81 Patentblatt 81/20

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI SE

⑦① Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**
Patentabteilung Postfach
CH-4002 Basel(CH)

⑦② Erfinder: **Lehmann, Hans**
Steinackerstrasse 11
CH-4147 Aesch(CH)

⑤④ Flüssiger oder pastöser, vorgelieferter und wärmehärtbarer Klebstoff auf Epoxidharzbasis und seine Verwendung.

⑤⑦ Flüssiger oder pastöser, vorgelieferter und wärmehärtbarer Klebstoff, der zum Verkleben von Formgebilden oder Dichten von Falznähten geeignet ist und (a) ein flüssiges Epoxidharz mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül und (b) einen bei Raumtemperatur im Epoxidharz nicht löslichen latenten Epoxidhärter enthält und dadurch gekennzeichnet ist, dass er (c) in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Epoxidharz, mindestens einen halogenfreien, bei Raumtemperatur im Epoxidharz unlöslichen Thermoplast in Pulverform mit einem Erweichungspunkt zwischen 60 und 160°C, wie beispielsweise ein Polyäthylen, Polypropylen oder Äthylen/Acrylsäure/ Acrylsäureester-Terpolymer, enthält.

EP 0 029 008 A1

3-12597/+

Flüssiger oder pastöser, vorgelieferter und wärmehärtbarer Klebstoff auf Epoxidharzbasis und seine Verwendung.

Es ist bekannt, z.B. aus der DE-OS 20 02 880, zum Verkleben von Formteilen einen bei Raumtemperatur flüssigen Klebstoff auf Epoxidharzbasis, der einen Zusatz von PVC-Plastisol enthält, zu verwenden. Beim kurzen Erwärmen über den Schmelzpunkt des PVC geliert die auf den zu verklebenden Teilen aufgebrachte Klebstoffschicht; man erhält beim Abkühlen einen nichtklebrigen Film, der bei längerem Erwärmen auf 160-180°C zunächst schmilzt und dann härtet. Derartige vorgelieferbare Klebstoffe haben den Vorteil, dass ein damit beschichtetes Formteil, welches nicht sofort nach dem Auftragen verklebt werden kann, lediglich kurz erwärmt zu werden braucht, damit es beim Handhaben Werkzeuge, Arbeitsplätze, Kleider und Haut nicht verschmutzt. Ferner besteht keine Gefahr, dass der Klebstoff bei auf diese Weise behandelten Blechen beim Durchlaufen eines Reinigungs- oder Phosphatierungsbades ausgewaschen wird. Bevor der Klebstoff zwischen den zu verklebenden Teilen aushärtet, was gewöhnlich während des Einbrennens des Grundierlackes erfolgt, können die zusammengefügte Teile noch justiert werden. Einen Nachteil bedeutet die Abspaltung von korrosiven Gasen aus dem PVC. Sie ist bei den hohen Temperaturen, welche beim Einbrennen und besonders beim Punktschweißen angewendet werden müssen, nicht zu vermeiden. Solche Arbeitsgänge werden z.B. beim Kleben oder Dichten von Falznähten in der Autoindustrie durchgeführt.

Lässt man das PVC-Plastisol im Epoxidharz weg, so besteht die Gefahr, dass der Klebstoff durch Phosphatierungsbäder ausgewaschen wird und bei der Weiterverarbeitung der beschichteten Teil verschmutzend wirkt.

- 2 -

Weiterhin ist bekannt, z.B. aus der DE-OS 19 35 115, DE-OS 17 20 438 und DE-OS 28 00 306, einem Epoxidharz/Härter-Gemisch einen Thermoplast, z.B. Polyolefin, Phenoxypolysulfonharz oder ein Copolymerisat aus Äthylen, Acrylsäure und Acrylsäureester, zuzusetzen und aus dem Gemisch Filme herzustellen, welche zur Verklebung von Formteilen zwischen die zu verklebenden Flächen gelegt und durch Hitze- einwirkung gehärtet werden. Dabei müssen jedoch die Oberflächen der zu verklebenden Teile flach oder gleichmässig gekrümmt bzw. passend sein, damit sich die Klebwirkung voll entfalten kann. Die Applikation des Klebstoffes mittels Spritzpistole ist nicht möglich.

Um aus solchen festen Mischungen flüssige zu erhalten, können Lösungsmittel zugesetzt werden, wie z.B. in der DE-OS 20 52 225 beschrieben wird. Nachteilig ist dabei, dass vor dem Verkleben zunächst das Lösungsmittel entfernt werden muss, was aufwendig und in vielen Betrieben mit Gefahr verbunden ist. Zudem wird das Volumen des Klebstoffes kleiner und die fugenfüllenden Eigenschaften sind stark vermindert.

Es wurde nun ein flüssiger oder pastenförmiger sogenannter Einkomponentenklebstoff gefunden, der die genannten Nachteile nicht aufweist. Er kann auf unregelmässige Oberflächen appliziert werden, z.B. mit Hilfe einer Spritzpistole, und bleibt nach kurzem Erhitzen während längerer Zeit auf den Flächen klebfähig, wobei er gleichzeitig grifftrocken wird und die mit dem Klebstoff versehenen Teile gehandhabt werden können, ohne dass Verschmutzungen auftreten oder der Klebstoff gewaschen wird. Im weiteren bilden sich bei der nachträglichen Behandlung der verklebten Teile bei hohen Temperaturen keine korrosiven Gase. Die Erfindung betrifft einen flüssigen oder pastenförmigen, vorgeliebaren und wärmehärtbaren Klebstoff auf Epoxidharzbasis, der ein flüssiges Epoxidharz mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül oder eine flüssige Mischung von Epoxidharzen mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül, einen bei Raumtemperatur im Epoxidharz nicht löslichen latenten Härter für Epoxid-

harze und gegebenenfalls Beschleuniger, Netzmittel, Thixotropiermittel, Verlaufsmittel, Pigmente und andere übliche Hilfs- und Füllmittel enthält, wobei der Klebstoff dadurch gekennzeichnet ist, dass er in einer Menge von 5 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Epoxidharz, mindestens einen halogenfreien, bei Raumtemperatur im Epoxidharz unlöslichen Thermoplast in Pulverform mit einem Erweichungspunkt zwischen 60 und 160°C enthält.

Als Epoxidharze können beliebige flüssige Harze mit mehr als einer 1,2-Epoxidgruppe im Molekül, ferner auch flüssige Mischungen aus festen und flüssigen Epoxidharzen verwendet werden. Vorzugsweise kommen Epoxidharze mit Äquivalentgewichten von 150-300 in Frage. Beispielsweise seien Polyglycidylverbindungen erwähnt, wie Diglycidyläther auf Basis von Bisphenol A oder F oder von Resorcin, Polyglycidyläther von Phenol- oder Kresolnovolaken, Diglycidyläther von hydriertem Bisphenol A, ferner Diglycidylester von Phthalsäure, Hexahydrophthalsäure und Tetrahydrophthalsäure.

Als bei Raumtemperatur in Epoxidharzen nicht lösliche Härter kommen beispielsweise Dicyandiamid, Melamin, Guanamin und Polycarbonsäurepolyhydrazide in Frage, ferner auch Carbonsäureimide und Imidazolderivate.

Die Menge des zugesetzten Härters soll ausreichend sein, um das Epoxidharz in ein unlösliches, unschmelzbares, vernetztes Produkt umzuwandeln. Sie ist durch Versuche leicht zu bestimmen. Beispielsweise können auf 100 Gewichtsteile Epoxidharz 5 bis 20 Gewichtsteile Dicyandiamid eingesetzt werden.

Als Beschleuniger können Imidazol, Monuron, Chlortoluron und ähnliche Stoffe, als Verlaufsmittel z.B. Silane, Butandiolacrylsäure-ester, als Thixotropiermittel Siliciumdioxide (wie "Aerosil" reg. WZ), Asbesttypen (wie "Silodex" reg. WZ) oder Bentonite ("Bentone" reg. WZ) verwendet werden. Diese Stoffe können z.B. in Mengen von 1-20 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Epoxidharz eingesetzt werden. Der Kleb-

- 4 -

stoff kann ferner in Mengen von 1-100 Gewichtsteilen, bezogen auf das Epoxidharz, Füllmittel, z.B. Metallpulver, wie Aluminiumpulver, Silikate wie Talk, Carbonate, wie Kreide und Pigmente enthalten.

Zur Verbesserung der Haftung des Klebstoffes auf öligen Blechen kann die Paste einen fettlöslichen Zusatz, wie Limonen, Dipenten oder Terpentinöl, in einer Menge von 1-10 Gewichtsprozent, bezogen auf den Klebstoff, enthalten.

Bevorzugte thermoplastische Materialien, welche der Klebstoff in Pulverform enthält, sind solche mit tiefem Erweichungspunkt, insbesondere Polyäthylen, Polypropylen und Äthylen/Acrylsäure/Acrylsäure-ester-Terpolymer; aber auch Polyamid, Äthylcellulose, Polyvinylformal und Polyvinylbutyral sind bevorzugte Materialien. Ein Zusatz von 5-20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Epoxidharz, genügt im allgemeinen, um das Produkt vorgelierbar zu machen. Die Pulverkörner weisen vorzugsweisen einen Durchmesser von 5 bis 200 μm auf. In Epoxidharzen bei Raumtemperatur lösliche Thermoplaste, wie ABS-Harze, sind schlecht verwendbar.

Vorgelierbar bedeutet die Fähigkeit des auf die zu verklebenden Flächen aufgetragenen Klebstoffes, nach kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt des Thermoplasts und Abkühlen eine klebfreie und griff-trockene Schicht zu bilden. Vorteilhaft erhitzt man den Klebstoff mindestens 20°C über den Schmelzpunkt des Thermoplasts, z.B. während 10-30 Sekunden bei etwa 180°C oder einige Minuten, z.B. 3-5, bei 120-150°C. Diese Temperaturen und Zeiten hängen von der Art des verwendeten Harzes, Härters und Thermoplasts und der Menge des Klebstoffes ab. Die besten Bedingungen können durch Ausprobieren leicht gefunden werden. Die trockene vorgelierte Schicht wird beim Erwärmen wieder flüssig und härtet bei weiterem Erwärmen aus.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Verkleben von Formgebilden oder Dichten von Falznähten, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man auf die zu verklebenden Flächen bzw. zu dichtenden

- 5 -

Falznähte einen erfindungsgemässen Klebstoff aufbringt, diesen auf eine Temperatur, die höher als die Schmelztemperatur des Thermoplasts liegt, erwärmt und solange bei dieser Temperatur hält, bis er nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur klebfrei und grifftrocken wird, dass man dann die beschichteten Teile abkühlt und den Klebstoff nach dem Zusammenfügen der Teile durch Erhitzen härtet.

Das Kleb- bzw. Dichtungsverfahren kann vorzugsweise zum Verkleben von öligen Blechen, z.B. in der Autoindustrie, angewendet werden.

Beispiele 1 bis 6 und Vergleichsbeispiel A

Die Klebstoffe in diesen Beispielen beruhen auf dem gleichen Grundmaterial und unterscheiden sich nur hinsichtlich des Thermoplasts bzw. der Menge des Thermoplasts. Das Grundmaterial ohne Zusatz eines Thermoplasts dient als Vergleichsklebstoff A.

Das Grundmaterial bzw. der Vergleichsklebstoff A wird wie folgt hergestellt:

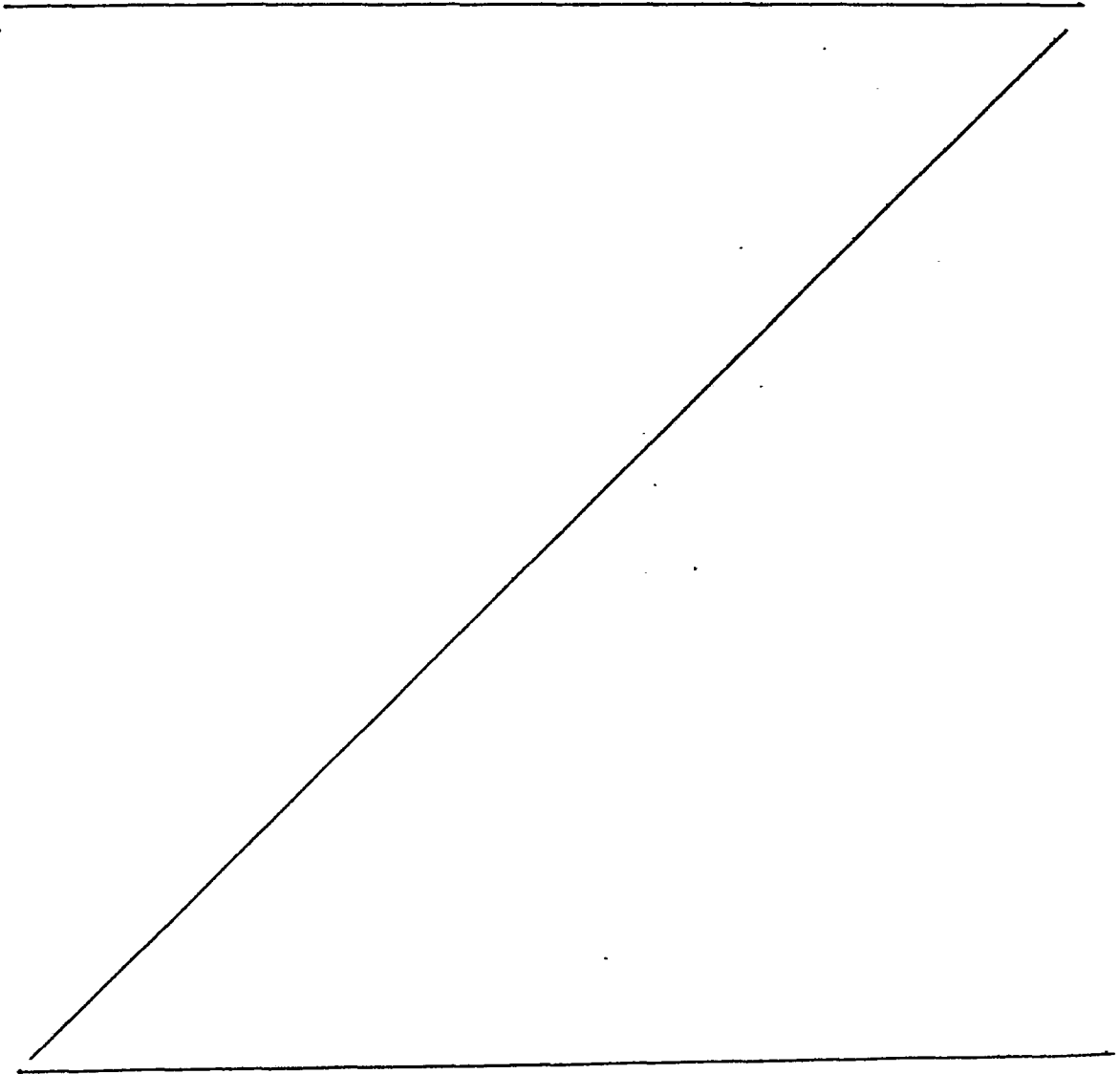
80 Gew.Tl. eines flüssigen Epoxidharzes, hergestellt aus Epichlorhydrin und Bisphenol A mit einem Epoxiäquivalent von 188 und 20 Gew.Tl. eines Adduktes, hergestellt aus einem flüssigen Bisphenol A-Epoxidharz und einem sauren Polyester aus Neopentylglykol und Sebazinsäure mit einem Epoxidäquivalent von 455 werden bei Raumtemperatur mit 5 Gew.Tl. d-Limonen, 6 Gew.Tl. Dicyandiamid und 6 Gew.Tl. Monuron (p-Chlorphenyl-dimethylharnstoff), 10 Gew.Tl. Talkpulver und 4 Gew.Tl. "Aerosil" (Oberfläche $308 \text{ m}^2/\text{g}$) vermischt und zur Verfeinerung auf einem Walzenstuhl einmal abgerieben. Es entsteht eine geschmeidige leicht thixotrope Paste, welche bei 150°C innert 30 Min. aushärtet. Eine Vorge-
lierung durch kurzes Erwärmen auf 180°C ist nicht möglich.

Beispiele 1-6: Zu 100 Gew.Tl. Vergleichsklebstoff A werden bei Raumtemperatur bestimmte Mengen eines Thermoplasts (vgl. Tabelle I) zuge-
mischt und die entstandene Paste in einer Schichtdicke von 0,5 mm auf

- 6 -

ein leicht öliges Stahlblech aufgetragen. Das beschichtete Blech wird nun auf eine Heizplatte von 185°C gelegt und nach Erreichen von 180°C (mittels Schmelzsatz kontrolliert) während 20 Sekunden liegen gelassen, dann auf Raumtemperatur gekühlt. Es entsteht im Gegensatz zum Vergleichsbeispiel eine grifftrockene Oberfläche, welche sich beim nochmaligen Erwärmen auf 100°C wieder verflüssigt. Zwei so beschichtete Bleche werden nach dem Zusammenfügen bei 150°C während 30 Minuten ausgehärtet.

Die Zugscherfestigkeiten sind in der Tabelle I zusammengestellt. Sie wurden gemäss DIN 53283 bestimmt.



Beispiel	Thermoplastpulver	Zusatzmenge auf 100 Gew.Tl. Harz	Oberfläche eines 0,5 mm Films nach 20 Sekunden 180°C	Zugscherfestigkeit in N/mm ² bei 25°C	Zugscherfestigkeit in N/mm ² bei 80°C
Vergleich A	-	-	klebrig	20 - 22	20 - 22
1	Polyäthylen	5 Gew.Tl.	trocken	23 - 25	20 - 22
2	Polyäthylen	20 Gew.Tl.	trocken	18 - 20	14 - 16
3	Aethylcellulose	10 Gew.Tl.	trocken	22 - 24	17 - 18
4	Aethylen/Acryl- säure/Acrylsäure- ester-Terpolymer ("Lupolen")	10 Gew.Tl.	trocken	23 - 25	18 - 20
5	Polyvinylformal 12/85	10 Gew.Tl.	trocken	24 - 26	16 - 18
6	Polyamid 5000	10 Gew.Tl.	trocken	23 - 25	19 - 21

Beispiel 7:

80 Gew.Tl. eines flüssigen Epoxidharzes auf Basis von Epichlorhydrin und Bisphenol A mit einem Epoxyäquivalent von 188 und 10 Gew.Tl eines Adduktes hergestellt aus einem flüssigen Bisphenol A-Epoxidharz und einem sauren Polyester aus Neopentylglykol und Sebazinsäure mit einem Epoxyäquivalent von 455 und 10 Gew.Tl. Butandiol diglycidyläther mit einem Epoxyäquivalent von 108 werden bei Raumtemperatur mit 2 Gew.Tl. d-Limonen, 6 Gew.Tl. Dicyandiamid und 4 Gew.Tl. p-Chlorphenyldimethylharnstoff, 60 Gew.Tl Kreidemehl, 5 Gew.Tl. "Aerosil" und 8 Gew.Tl. Polyvinylbutyralpulver ("Mowital B. 20 H" der Fa. Hoechst) vermischt und zur Verfeinerung auf dem Walzenstuhl abgerieben; es entsteht eine geschmeidige Paste, welche bei 150°C innert 30 Min. aushärtet.

Die Bestimmung der grifftrockenen Oberfläche von 0,5 mm Filmen wird bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Werte werden mit den aus einer Vergleichsmischung B, welche kein Polyvinylbutyral enthält, verglichen: vgl. die folgende Tabelle. Ferner werden die Zugscherfestigkeiten wie in den Beispielen 1-6 beschrieben bestimmt.

Vorgeliebertemperatur °C	Einwirkungszeit zur Erreichung einer bei 25°C grifftrockenen Oberfläche		Zugscherfestigkeit in N/mm ²	
	Beispiel B	Beispiel 7	bei 25°C Beispiel 7	bei 80°C Beispiel 7
140	7-8 Min.	3-4 Min.	20 - 22	18 - 20
120	18-20 Min.	8-9 Min		

Patentansprüche

1. Flüssiger oder pastöser, vorgelieferter und wärmehärtbarer Klebstoff auf Epoxidharzbasis, enthaltend ein flüssiges Epoxidharz mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül oder eine flüssige Mischung von Epoxidharzen mit durchschnittlich mehr als einer Epoxidgruppe im Molekül, einen bei Raumtemperatur im Epoxidharz nicht löslichen latenten Härter für Epoxidharze und gegebenenfalls Beschleuniger, Netzmittel, Verlaufsmittel, Thixotropiermittel, Pigmente und andere übliche Hilfs- und Füllmittel, dadurch gekennzeichnet, dass er in einer Menge von 5 bis 50 Gewichtsprozent, bezogen auf das Epoxidharz, mindestens einen halogenfreien, bei Raumtemperatur im Epoxidharz unlöslichen Thermoplast in Pulverform mit einem Erweichungspunkt zwischen 60 und 160°C enthält.
2. Klebstoff gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er als Thermoplast Polyäthylen, Polypropylen oder Äthylen/Acrylsäure/Acrylsäureester-Terpolymer enthält.
3. Klebstoff gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er als Thermoplast Polyamid, Äthylcellulose, Polyvinylformal oder Polyvinylbutyral enthält.
4. Klebstoff gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er in einer Menge von 5 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Epoxidharz, mindestens einen Thermoplast enthält.
5. Klebstoff gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er als Härter für Epoxidharze Dicyandiamid enthält.
6. Klebstoff gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er in einer Menge von 1-10 Gewichtsprozent, bezogen auf den Klebstoff, einen fettlösenden Zusatz, wie Limonen, Dipenten oder Terpentinöl, enthält.

- 10 -

7. Klebstoff gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er eine flüssige Epoxidharzmischung, 1-10 Gewichtsprozent, bezogen auf den Klebstoff, Limonen, 5-20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Epoxidharz, Polyvinylbutyralpulver, 5-20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Epoxidharz, Dicyandiamid, 1-20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Epoxidharz, eines Thixotropiermittels, 1-20 Gewichtsprozent, bezogen auf das Epoxidharz, eines Beschleunigers und 1-100 Gewichtsprozent, bezogen auf das Epoxidharz, eines Füllstoffes enthält.

8. Verfahren zum Verkleben von Formgebilden oder Dichten von Falznähten, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die zu verklebenden Flächen bzw. zu dichtenden Falznähte einen Klebstoff gemäss Patentanspruch 1 aufbringt, diesen auf eine Temperatur, die höher als die Schmelztemperatur des Thermoplasts liegt, erwärmt und solange bei dieser Temperatur vorgeliert, bis er nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur klebfrei und grifftrocken wird, dass man dann die beschichteten Teile abkühlt und den Klebstoff nach dem Zusammenfügen der Teile durch Erhitzen härtet.

9. Verfahren gemäss Patentanspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass dem Klebstoff Polyäthylenpulver mit einem Schmelzbereich von 116-119°C als Thermoplast zugesetzt ist, und dass man die Vorgelierung während 10-30 Sekunden bei etwa 180°C durchführt.

0029008

Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 80 81 0338

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>US - A - 2 713 567</u> (J.R. SCHEIBLI) * Ansprüche; Spalte 7, Beispiel 4; Spalte 3 "Polyether A" * --	1,3,8	C 09 J 3/16 C 08 L 63/00 C 09 J 5/06
A	<u>US - A - 3 519 576</u> (L.K. JOHNSON et al.) * Spalte 3, Zeilen 10-21; Spalte 4, Zeilen 3-19 * --	1	
A	<u>US - A - 3 371 008</u> (E.F. LOPEZ) * Ansprüche * --	1,3,4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) C 09 J 3/16 C 08 L 63/00 63/02 63/04 63/06 63/08 63/10
A	<u>DE - C - 933 355</u> (H. JEDLICKA) * Ansprüche * --	1,2,8	
AD	<u>DE - A - 1 935 115</u> (CIBA AG) * Ansprüche * --	1,4,5,8	
AD	<u>DE - A - 2 800 306</u> (CIBA AG) * Ansprüche; Seite 13, Absatz 4 * --	1,2,4,8	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
A	<u>GB - A - 1 266 688</u> (COURTAULDS LTD.) * Das ganze Dokument * -----	1,3,5	
X Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 09-02-1981	Prüfer HOFFMANN